

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-243702  
(43)Date of publication of application : 27.09.1990

(51)Int.Cl. B22F 1/00  
C22C 38/00  
H01F 1/06

(21)Application number : 01-063438  
(22)Date of filing : 17.03.1989

(71)Applicant : JAPAN STEEL WORKS LTD:THE  
(72)Inventor : TOKUSHIGE HIROYUKI  
ENDO YASUO  
OWAKI KOJI

**(54) RARE EARTH METAL ALLOY POWDER FOR ANISOTROPIC RESIN COMBINED TYPE PERMANENT MAGNET**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To prevent characteristics deterioration caused by heating at the time of kneading and injection-molding by adding two kinds of elements (groups) combined for giving two effects improving natural coercive force and oxidizing resistance in the subject alloy powder of rare earth metal-iron series.

**CONSTITUTION:** This alloy powder for anisotropic resin combined type permanent magnet is composed of 25-35wt.% Nd and/or Pr, 2.0-6/0% Dy and/or Tb, 3.0-15% Co, 0.8-1.8% B and further one or more kinds of 1.0-5.0% Nb, 1.0-5.0% V, 2.0-10% Ta, 2.0-10% W and the balance Fe. In the alloy powder, Tb or Dy improves the coercive force, but does not have effect for improving the oxidizing resistance. Further, Nb, V, Ta and W improve the oxidizing resistance, but do not have effect for increasing the coercive force. Therefore, by adding as combining these two elements (groups), after kneading and injection-molding, too, the resin combined type permanent magnet having high coercive force is obtd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-243702

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>B 22 F 1/00  
C 22 C 38/00  
H 01 F 1/06

識別記号

Y  
3 0 3 D

庁内整理番号

7511-4K  
7047-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)9月27日

7354-5E H 01 F 1/06

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 異方性樹脂結合型永久磁石用希土類合金粉末

⑯ 特 願 平1-63438

⑰ 出 願 平1(1989)3月17日

⑱ 発 明 者 徳 重 裕 之 東京都府中市日鋼町1番地 株式会社日本製鋼所内  
 ⑲ 発 明 者 遠 藤 保 夫 東京都府中市日鋼町1番地 株式会社日本製鋼所内  
 ⑳ 発 明 者 大 脇 康 志 東京都府中市日鋼町1番地 株式会社日本製鋼所内  
 ㉑ 出 願 人 株式会社日本製鋼所 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

異方性樹脂結合型永久磁石用希土類合金粉末

## 2. 特許請求の範囲

重量基準でNd、Prを単独または複合で2.5～3.5%、Dy、Tbを単独または複合で2.0～6.0%、Co3.0～15%、Bを0.8～1.8%含有してなり、更に、Nb1.0～5.0%、V1.0～5.0%、Ta2.0～10%、W2.0～10%の1種または2種以上を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする異方性樹脂結合型永久磁石用合金粉末。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は希土類-鉄系異方性樹脂結合型永久磁石に用いられる合金磁性粉末に関し、更に詳細には、射出成形により製造される異方性樹脂結合型永久磁石に適した焼結型磁性粉末に関する。

## 〔従来の技術〕

希土類-鉄系合金、特に、R-Fe-B合金(こ

こで、RはYを含む希土類元素を示す)は高性能永久磁石のみならず、樹脂結合型永久磁石の開発も活発に行なわれている。

樹脂結合型磁石も、当初は特開昭59-211549号公報などに開示されているような急冷凝固法により製造した磁性粉末を用いた等方性磁石であり、磁気特性も低いものであった。

これに対し特願昭62-188845号及び特開昭64-4403号公報には、より磁気特性の高い異方性樹脂結合型永久磁石を提供するために、異方性焼結体の作製-時効-粉碎-時効という手順により異方性磁性粉末を製造する、いわば焼結型磁性粉末の製造方法が開示されている。

異方性磁性粉末の製造方法としては、この他に上述した急冷凝固型磁性粉末をホットプレスした後、ダイアップセット-粉碎により異方性粉末とする方法が知られているが、焼結型の場合には、異方性焼結体の製造技術が既に工業的に確立されていると言えることから、異方性化率を高めることが可能であり、また、量産性や品質安定性の面

でも有利な点が多い。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、焼結型磁性粉末は急冷凝固型に比べて酸化に弱いという問題があった。特に、異方性樹脂結合型永久磁石を射出成形にて製造する場合、磁性粉末は樹脂との混練及び射出成形の過程で200～300℃の高温に加熱されるため、成形後の永久磁石はその保磁力及び減磁曲線の角形性が著しく損なわれ、希土類元素-鉄系合金が本来備えている優れた磁気特性を示すことができなかった。この原因は常温で粉末表面に吸着した水分や酸素が混練のため加熱される際に粉末内部に拡散して酸化を促進すること、更には射出成形機内で磁性粉末と樹脂との混練物(コンパウンド)を加熱する際に、大気中の酸素により粉末が酸化することにより、粉末の磁気特性が低下するためと考えられている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は上に述べた問題を、磁性粉末の化学組成を改良し、特定の合金元素を所定量含有せしめ

ることによって解決しようとするものである。

すなわち、本発明は重量基準でNd、Prを単独または複合で25～35%、Dy、Tbを単独または複合で2.0～6.0%、Co3.0～15%、Bを0.8～1.8%含有してなり、更に、Nb1.0～5.0%、V1.0～5.0%、Ta2.0～10%、W2.0～10%の1種または2種以上を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする異方性樹脂結合型永久磁石用合金粉末に係る。

〔作用〕

各元素とその成分範囲を限定する理由を述べながら、本発明の作用について説明する。

NdまたはPrは、Fe及びBと共に希土類-鉄系永久磁石の主相であり、強磁性相である $R_2Fe_{14}B$ の化学式で示される金属間化合物を形成する。そればかりでなく、焼結時には液相となつて $R_2Fe_{14}B$ の結晶粒界に浸透し、液相焼結を促進すると共に永久磁石使用時には、磁壁のピンングサイトとなってその高保磁力発現にも寄与する

-3-

Rリッチ相(化学組成は $R_{1.5}Fe_{11.5}$ )やBリッチ相(化学組成は $R_{1.5}Fe_{11.5}B_{0.5}$ )といった低融点相を形成する。実際には、希土類元素は全てこの作用をもつが、NdまたはPrの場合が $R_2Fe_{14}B$ 相の自発磁化が最も大きくなる。特に、バインダーとして樹脂を含有する樹脂結合型永久磁石では自発磁化が大きいために必要なため、この2元素の1種または2種を主要なR成分として用いなければならない。上記の効果を得るに十分な $R_2Fe_{14}B$ 、Rリッチ、Bリッチの3相を生成するには、これら2元素の合計濃度が少なくとも重量基準で25%は必要である。一方、これら2元素以外にも後述する添加元素であるTbあるいはDyも $R_2Fe_{14}B$ 相の形成に寄与するため、NdまたはPrを過剰に含有する場合は、本来、非磁性であるRリッチ相を過剰に生成し、合金の磁化を低下せしめる。このため、Nd、Prの合計含有量の上限を重量基準で35%とした。

BはRと共に主相の $R_2Fe_{14}B$ 相を生成するのみならず、上述の如くBリッチ相を生成し、焼結

-5-

-4-

性及び永久磁石の保磁力向上に寄与する。これらの効果を十分に引き出すには重量基準で0.8%以上のBが必要である。一方、過剰のBは非磁性Bリッチ相を過剰に生成して合金の磁化の低下を誘起するため、B含有量の上限を1.8重量%とした。

Coは $R_2Fe_{14}B$ 相のFeを置換する形で固溶し、この強磁性相のキュリー温度を上昇せしめ、永久磁石とした場合の温度係数を改善することが知られている。しかし、本発明において特に重要な役割は合金のキュリー温度を上昇せしめることによって異方性樹脂結合型永久磁石の製造を磁界中射出成形により行なう場合の200～300℃という成形温度においても合金粉末が高い磁気モーメントを維持し、磁界による粉末の配向を促進し、異方性化率を高める点にある。Coの含有量が重量基準で3%未満ではキュリー温度の上昇が不十分のため、これを下限とした。キュリー温度はCo量の増加と共に単調に増加するが、Coが過剰になると永久磁石に必要な一軸磁気異方性が失われ、

-8-

-6-

磁気特性が著しく低下する。また、高価なCoの使用は最小限に抑えることも経済性の面から重要である。これらの理由から上限を重量基準で15%とした。

以上の合金元素はこの種の希土類-鉄系永久磁石では必須とも言える元素で、焼結磁石、急冷凝固型磁石のいずれのタイプでも、これらの元素を含有する合金の特許出願も多数為されており(例えば特開昭59-84738号、特開昭60-9852号)、実際に製造されている。

ところがこれらの元素だけでは焼結磁石としては高い磁気特性が得られ、それを粉碎、時効処理した磁性粉末自身も高保磁力を示すものの、この粉末を樹脂と混練し、磁界中射出成形した樹脂結合型磁石とすると、具体的には実施例の項で述べるが、保磁力及び減磁曲線の角形性が著しく損なわれ、高い磁気特性を示さなくなる。この点を改良することが本発明の目的であり、そのためには次に述べる各元素の所定量の添加が不可欠であることを本発明者らは見出したのである。

-7-

これらはいずれも非磁性の元素であるため、過剰に含有させると合金の磁化を低下させ、角形性を悪くする。このため含有量の上限をNb、Vで重量基準で5.0%、Ta、Wで10%とした。

下記の実施例で明らかになるが、TbやDyには耐酸化性を向上させる効果はなく、また、Nb、V、Ta及びWには保磁力を増加させる効果はない。あくまで、この2つの元素(群)を複合添加しなければ、混練、射出成形後においても高保磁力を保ち、高性能を示す樹脂結合型永久磁石は得られない。

上述のような組成をもつ樹脂結合型永久磁石用合金粉末は溶解、鑄造された合金インゴットを粉碎して得られる平均粒径5~10 $\mu$ mの粉末を磁界中で圧縮成形したのち、1000~1100℃での焼結、600℃付近での時効処理を経て得られる異方性焼結体を再度粉碎し、しかるのちに750℃付近で時効処理を施すことにより製造される。

更に、本発明の樹脂結合型永久磁石用合金粉末

すなわち、酸化による保磁力の低下を防ぐには、磁性粉末の固有の保磁力を高めることと粉末の耐酸化性を高めることの2つの効果を与える2種類の元素(群)を組合わせて複合添加することが最も効果的なことを見出したのである。

TbまたはDyはR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の中にNdまたはPrを置換する形で固溶し、この強磁性相の磁気異方性を高めることにより、合金粉末の保磁力を増加させる。これらの元素の1種または2種の合計含有量が重量基準で2.0%未満の場合には保磁力の増加が得られないことから、下限を2.0%とした。一方、これらの元素を過剰に含有すると、合金の磁化を低下させるために上限を6.0重量%とした。

Nb、V、Ta及びWは合金粉末の耐酸化性を向上させ、粉末が高温に加熱されてもその保磁力低下を抑制するのに大きな効果をもつ。しかしながら、その効果を顕著に発揮するためには最低でも重量基準でNb、Vの場合には1.0%、Ta、Wの場合には2.0%含有させる必要がある。一方、

-8-

は、結合剤としての樹脂及びカップリング剤、滑剤などの添加剤と共に混練されて混練物(コンパウンド)となり、磁界中で圧縮または射出成形されることにより、異方性樹脂結合型永久磁石に製造され、実用に供される。

より具体的には実施例に述べる通りである。

#### [実施例]

##### 実施例1

第1表に示す種々の化学組成の合金を、Arガス中で高周波溶解し、得られたインゴットをスタンプミルにより粗粉碎した後、遊星型ボールミルで微粉碎し、平均粒径8 $\mu$ mの合金粉末を得た。

この合金粉末を、10キロエルステッドの磁界中において圧縮成形し、その成形品をArガス雰囲気下において1050℃の温度で焼結した後、油冷した。そして、この焼結体にArガス雰囲気下において600℃の温度で1時間時効処理を施した。

次いで、これを密封容器中に入れ、3kg/cm<sup>2</sup>の水素ガスを用いて粉碎した。更に、得られた粉

-9-

-9-

-10-

末に、真空中において750℃の温度で3時間の時効処理を施した。

以上の処理を終した合金粉末に、不活性ガス中の混練を想定してN<sub>2</sub>ガス中で220℃、1時間の加熱を行なった。そして加熱前と加熱後の粉末をそれぞれ70kOeのバルス磁界で着磁した後の磁化曲線を振動試料型磁力計を用いて測定し、加熱による粉末の固有保磁力(iH<sub>c</sub>)の変化を調べた。なお、この測定では粉末は磁気配向されていないので、等方的な磁気特性を示す。

このときのiH<sub>c</sub>の変化及び減少率を第1表に合わせて示した。第1表から判るように、本発明による合金からは、加熱前でiH<sub>c</sub>が10kOe以上、加熱後でも7kOe以上で、iH<sub>c</sub>の減少率は30%未満という非常に高い保磁力で耐酸化性に優れた磁性粉末が得られる。一方、比較例として掲げた合金のうちTbまたはDyとNb、V、TaまたはWのいずれをも含有しないものから製造した粉末は、加熱前のiH<sub>c</sub>も小さく、しかも加熱により40%以上の大きなiH<sub>c</sub>の減少が起こる。Tbま

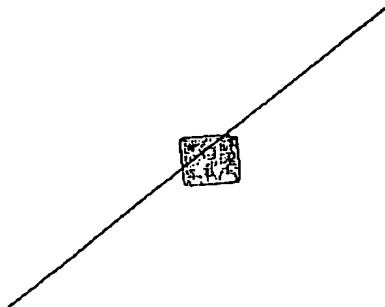
たはDyを含有させた場合、加熱前のiH<sub>c</sub>は10kOe以上と大きな値になるが、加熱によるiH<sub>c</sub>の減少率については改善が認められず、iH<sub>c</sub>は5kOe前後に低下してしまう。また、Nb、V、Ta、Wのいずれかのみを添加した合金から製造した粉末は、加熱によるiH<sub>c</sub>減少率は30%未満と小さいものの、加熱前のiH<sub>c</sub>の値が小さいために、結果的に高保磁力は得られていない。

このとき測定した磁気ヒステリシス曲線の代表例として本発明合金であるNo.1から製造した粉末の加熱前及び加熱後の曲線を第1図に、また、比較例であるNo.11から製造した粉末の同様の曲線を第2図に示す。本発明の合金の場合(第1図)、比較例に比べて飽和磁化(この測定では飽和磁気モーメント)の値がやや小さくなるが、加熱による保磁力及び角形性の低下は少なく、ヒステリシス曲線の形状はほとんど変化がない。これに対して比較例の場合(第2図)は加熱によって保磁力と角形性が共に大きく低下し、加熱前後の差が歴然としている。

## 実施例2

実施例1で得られた粉末と、重量比で8%の12ナイロン樹脂とをN<sub>2</sub>ガス中220℃で混練した。そしてこれを18kOeの磁界中で射出成形し、直径20mm、高さ15mmの円柱形異方性樹脂結合型永久磁石とした。得られた磁石の磁気特性を直流磁化自記磁束計により測定した。その結果を第2表に示す。

第2表から、本発明の粉末が異方性樹脂結合型永久磁石にふさわしい高い磁気特性を示すことが判る。



第 1 表

化学組成(重量%)										加熱前のiHc (kOe)	加熱後のiHc (kOe)	iHc減少率 (%)
		Nd,Pr	Tb,Dy	V,Nb,Ta,W	Co	B	Fe					
実施例	1	Nd:29.5	Tb:3.45	Nb:2.13	8.92	1.33	残	10.46	8.82	20.5		
	2	Nd:27.3;Pr:1.65	Dy:3.98	Nb:2.02	5.06	1.11	残	10.75	8.47	21.2		
	3	Nd:25.3;Pr:1.65	Tb:3.94	Nb:1.98	14.3	1.09	残	12.18	9.44	22.5		
	4	Nd:28.9	Dy:4.10	V: 2.55	7.88	1.30	残	10.32	7.78	24.6		
	5	Nd:30.4	Dy:2.77	Ta:7.64	8.41	1.18	残	10.55	8.40	20.4		
	6	Nd:29.6	Dy:3.94	Nb:1.50;Ta:5.85	9.13	1.17	残	10.41	7.95	23.6		
	7	Pr:29.9	Dy:4.25	Nb:3.76	8.90	1.30	残	10.98	7.46	28.1		
	8	Nd:29.5	Dy:4.01	W: 8.14	11.2	1.22	残	10.44	8.13	22.1		
	9	Nd:30.3	Tb:3.90	V: 2.02;W: 8.16	8.72	1.15	残	10.28	7.69	25.2		
	10	Nd:29.7	Dy:2.24;Tb:2.06	Nb:2.11	8.91	1.18	残	11.05	8.82	20.2		
比較例	11	Nd:33.7			8.91	1.31	残	6.12	3.43	44.0		
	12	Nd:28.6;Pr:6.71			10.2	1.34	残	6.37	3.52	44.7		
	13	Nd:29.1	Tb:3.89		8.77	1.18	残	10.04	5.24	47.8		
	14	Nd:28.6	Dy:4.15		7.94	1.30	残	10.86	5.83	46.3		
	15	Nd:30.2	Dy:2.75;Tb:1.15		8.71	1.15	残	10.93	5.72	47.7		
	16	Nd:34.0		Nb:2.16	6.34	1.21	残	6.42	5.11	20.4		
	17	Nd:2.42;Pr:31.6		Nb:2.50	8.85	1.31	残	6.55	4.97	24.1		
	18	Nd:33.4		V: 3.18	9.26	1.19	残	6.08	4.59	24.5		
	19	Nd:32.8		Ta:8.01	8.89	1.27	残	6.84	5.06	26.0		
	20	Nd:33.2		W: 7.93	8.67	1.33	残	6.53	5.22	20.1		

第 2 表

	保磁力、 $kHc$ ( $kOe$ )	残留磁束密度、 $B_r$ ( $kG$ )	最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ ( $MGOe$ )
実施例	1	4.91	6.34
	2	4.86	6.20
	3	5.03	6.31
	4	4.27	6.35
	5	5.14	6.48
	6	4.94	6.32
	7	4.33	6.40
	8	5.11	6.86
	9	4.65	6.32
	10	5.27	6.38
比較例	11	2.24	4.51
	12	2.08	4.14
	13	3.50	5.47
	14	3.68	5.62
	15	4.12	5.74
	16	3.78	6.05
	17	3.53	5.83
	18	2.99	5.27
	19	3.64	5.98
	20	3.70	6.02

## 【発明の効果】

以上述べた通り、本発明によればいわゆる焼結型の希土類-鉄系合金磁性粉末を用いて射出成形により異方性樹脂結合型永久磁石を製造しても、混練、射出成形時の加熱によって特性劣化を生ずることのない高い磁気特性を得ることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による合金粉末を $N_2$ ガス中で $220^\circ C$ 、1時間加熱した場合の加熱前後の磁気ヒステリシス曲線の1例を示す図であり、第2図は比較例として製造した合金粉末に第1図同様の加熱を行なった場合の加熱前後の磁気ヒステリシス曲線の1例を示す図である。

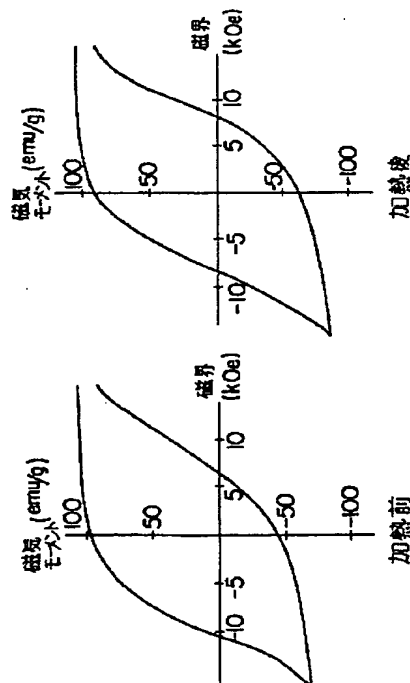
特許出願人 株式会社日本製鋼所

代理人 曾我道昭



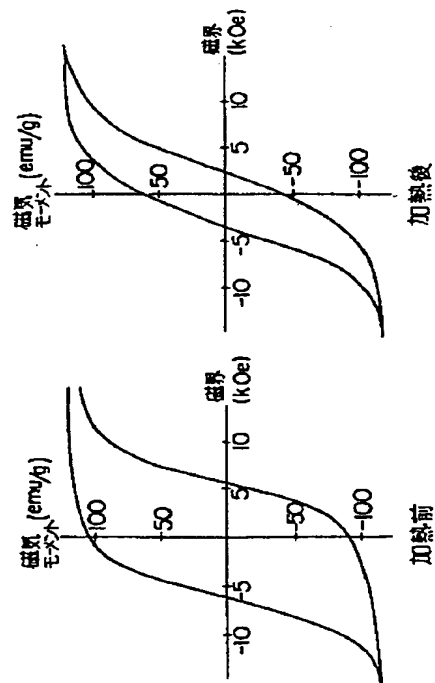
-15-

第1図



-16-

第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**